

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-142091

(43)Date of publication of application : 16.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-336620

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 01.11.2001

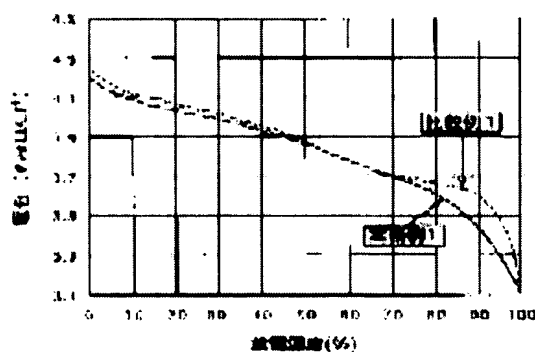
(72)Inventor : KITAO HIDEKI
NAKANISHI NAOYA
NOMA TOSHIYUKI
YONEZU IKURO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a nonaqueous electrolyte secondary battery using a lithium manganese compound oxide and a lithium nickel compound oxide for the positive electrode material, having an excellent charge-discharge cycle characteristic, and capable of suppressing a sudden drop in the potential at the positive electrode in the last stage of discharge and also easily suppressing capacity drops occurring due to over-discharging, even when the depth of discharge is increased, thereby obtaining a sufficient capacity.

SOLUTION: In the nonaqueous electrolyte secondary battery provided with a positive electrode 121, a negative electrode 12, and a nonaqueous electrolyte 14, a sintered material is used as the positive electrode material made by mixing and sintering the lithium manganese compound oxide and the lithium nickel compound oxide.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-142091

(P 2003-142091A)

(43) 公開日 平成15年5月16日 (2003.5.16)

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/58

H 0 1 M 4/58

5H029

4/02

4/02

C 5H050

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数 3

OL

(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2001-336620 (P2001-336620)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

(22) 出願日 平成13年11月1日 (2001.11.1)

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 北尾 英樹

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 発明者 中西 直哉

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(74) 代理人 100087572

弁理士 松川 克明

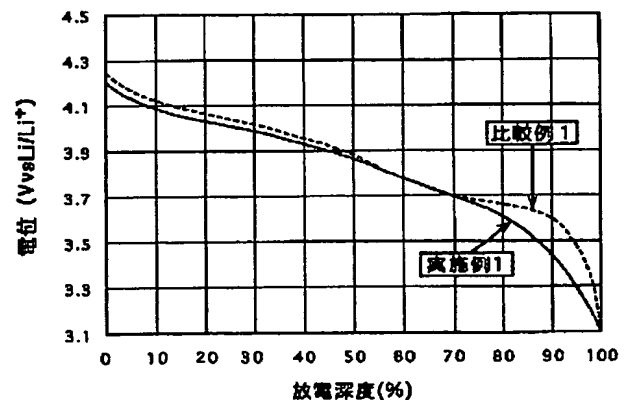
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極の材料にリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを用いた非水電解質二次電池において、放電末期における正極の電位が急激に低下するのを抑制し、十分な容量を有する非水電解質二次電池を得るために放電深度を深くした場合においても、過放電による容量低下を容易に抑制することができ、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 正極 1 1 と負極 1 2 と非水電解質 1 4 とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極の材料にリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合焼結させた焼結材料を用いた。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と負極と非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極の材料に、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合焼結させた焼結材料を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 2】 請求項 1 に記載した非水電解質二次電池において、前記のリチウム・ニッケル複合酸化物として、組成式 $Li_a Ni_x Co_y Mn_z O_2$ (但し、 $1 \leq a \leq 1.5$, $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$ を満たす。) で表されるものを用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 に記載した非水電解質二次電池において、前記のリチウム・マンガン複合酸化物として、 $Li_{1-b} Mn_c M'_d O_4$ (但し、 M' は、 Mg, Al, Ti, Fe, Cr からなる群から選択される 1 種以上の元素であり、 $0 \leq b \leq 0.5$, $1 \leq c \leq 2$, $0 \leq d \leq 1$ を満たす。) を用いたことを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、正極と負極と非水電解質とを備えた非水電解質二次電池に係り、特に、正極に用いる材料を改善し、過放電になるのを容易に制御できるようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、高出力、高エネルギー密度の新型電池の 1 つとして、非水電解質を用いて、リチウムの酸化、還元を利用した高起電力の非水電解質二次電池が利用されるようになった。

【0003】ここで、このような非水電解質二次電池においては、その正極の材料として、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能なリチウム・遷移金属複合酸化物が用いられており、一般には、リチウム・コバルト複合酸化物の $LiCoO_2$ 等が広く利用されている。

【0004】しかし、リチウム・コバルト複合酸化物の原料となるコバルトは資源の埋蔵量が少なく、高価であるため、正極の材料として、他のリチウム・遷移金属複合酸化物を使用することが要望され、このようなリチウム・遷移金属複合酸化物として、安価でかつ資源の埋蔵量の豊富な材料であるマンガンを用いたリチウム・マンガン複合酸化物が検討されるようになった。

【0005】しかし、このようなリチウム・マンガン複合酸化物を非水電解質二次電池における正極の材料に使用した場合、この非水電解質二次電池において充放電を繰り返して行くと、リチウム・マンガン複合酸化物からマンガンが溶出して次第に容量が低下し、充放電サイクル特性が悪いという問題があった。

【0006】このため、近年においては、特許第 3024636 号公報に示されるように、非水電解質二次電池

における正極の材料に、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合させたものを用い、充放電によってリチウム・マンガン複合酸化物からマンガンが溶出するのを抑制して、充放電サイクル特性を向上させることが提案されている。

【0007】しかし、上記のように正極の材料に、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合させたものを用いた場合、放電末期において正極の電位が急激に低下し、十分な容量を有する非水電解質二次電池を得るために放電深度を深くすると、過放電になりやすく、これにより非水電解質二次電池が劣化して容量が著しく低下し、充放電サイクル特性が著しく低下するという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極と負極と非水電解質とを備えた非水電解質二次電池における上記のような様々な問題を解決することを課題とするものであり、特に、正極の材料にリチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを用いた場合において、放電末期における正極の電位が急激に低下するのを抑制し、十分な容量を有する非水電解質二次電池を得るために放電深度を深くした場合においても、過放電による容量低下を容易に制御することができると共に、充放電サイクル特性にも優れた非水電解質二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】この発明においては、上記のような課題を解決するため、正極と負極と非水電解質とを備えた非水電解質二次電池において、上記の正極の材料に、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合焼結させた焼結材料を用いるようにしたのである。

【0010】そして、この発明における非水電解質二次電池のように、正極の材料に、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合焼結させた焼結材料を用いると、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを単に混合させただけのものを用いる場合に比べて、放電末期における正極の電位の低下が緩やかになり、放電深度を深くした場合においても、過放電による容量低下を容易に制御することができ、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られるようになる。

【0011】ここで、正極の材料に用いる上記のリチウム・ニッケル複合酸化物としては、例えば、組成式 $Li_a Ni_x M_{1-x} O_2$ (但し、 M は、 $B, Mg, Al, Ti, Mn, V, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, In$ から選択される 1 種以上の遷移元素であり、 $1 \leq a \leq 1.5$, $0 < x \leq 1$ を満たす。) で表されるものを使用することができ、特に、組成式 $Li_a Ni_x Co_y Mn_z O_2$ (但し、 $1 \leq a \leq 1.5$, 0

10

20

30

40

50

＜ $x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0 \leq z \leq 1$ を満たす。）で表されるものを使用することが好ましい。

【0012】また、正極の材料に用いる上記のリチウム・マンガン複合酸化物としては、例えば、組成式 $Li_{1+b}Mn_cM'_dO_4$ （但し、 M' は、 Mg ， Al ， Ti ， Fe ， Cr からなる群から選択される1種以上の元素であり、 $0 \leq b \leq 1$ ， $1 \leq c \leq 2$ ， $0 \leq d \leq 1$ を満たす。）で表されるものを使用することができ、特に、組成式 $Li_{1+b}Mn_cM'_dO_4$ （但し、 $0 \leq b \leq 0.5$ ， $1 \leq c \leq 2$ ， $0 \leq d \leq 1$ を満たす。）で表されるものを使用することが好ましい。

【0013】また、上記のリチウム・ニッケル複合酸化物とリチウム・マンガン複合酸化物とを混合させるにあたっては、リチウム・ニッケル複合酸化物とリチウム・マンガン複合酸化物との重量比を1：9～9：1の範囲にすることが好ましく、より好ましくは、6：4になるようにする。

【0014】また、このようにリチウム・ニッケル複合酸化物とリチウム・マンガン複合酸化物とを混合させて焼結させるにあたり、焼成温度が低いと、リチウム・ニッケル複合酸化物とリチウム・マンガン複合酸化物とが十分に焼結されない一方、焼成温度が高くなり過ぎると、リチウム・ニッケル複合酸化物やリチウム・マンガン複合酸化物における酸素が脱離して劣化するため、焼成温度を200～900℃、好ましくは400～600℃にして焼結させるようにする。

【0015】

【実施例】以下、この発明に係る非水電解質二次電池について、実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における非水電解質二次電池の場合、放電末期において正極の電位が急激に低下するのが抑制されることを、比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における非水電解質二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されず、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0016】（実施例1）実施例1においては、正極を作製するにあたって、 $LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ と $Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$ とを6：4の重量比でいい混合させ、これをペレット状に成形した後、500℃の大気雰囲気中で焼成して $LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ と $Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$ とが混合焼結された焼結材料を得た。

【0017】そして、この焼結材料と導電剤の人造黒鉛とを9：1の重量比で混合させて正極合剤を得た。

【0018】次いで、この正極合剤と結着剤のポリフッ化ビニリデンとが95：5の重量比になるようにして、この正極合剤にポリフッ化ビニリデンが5重量%のN-メチルー2-ピロリドン溶液を加え、これを混練してスラリーを調製し、このスラリーを厚み20μmのアルミニウム箔の両面にドクターブレード法により塗布し、こ

れを150℃で2時間真空乾燥させて正極を作製した。

【0019】（比較例1）比較例1においては、正極を作製するにあたって、上記の実施例1の場合と同様に、 $LiNi_{0.4}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ と $Li_{1.1}Mn_{1.9}O_4$ とを6：4の重量比でいい混合させる一方、これを焼成させないで使用し、その後は、上記の実施例1の場合と同様にして正極を作製した。

【0020】そして、図1に示すように、上記の実施例1及び比較例1において作製した各正極を作用極11に用いる一方、負極となる対極12と参照極13とにそれぞれ金属リチウムを用い、また非水電解液14としては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1：1の体積比で混合させた混合溶媒にヘキサフルオロリン酸リチウム $LiPF_6$ を1mol/lの割合で溶解させたものを使用して、実施例1及び比較例1の各試験用電池を作製した。

【0021】そして、上記の各正極を作用極11に使用した実施例1及び比較例1の各試験用電池において、充電電流0.75mA/cm²で充電終止電圧が4.3Vになるまで充電させた後、充電電流0.25mA/cm²で充電終止電圧が4.3Vになるまで充電させた。その後、実施例1及び比較例1の各試験用電池を放電電流0.75mA/cm²で放電終止電圧が3.1Vになるまで放電させ、放電時における参照極13に対する各正極11の電位と、放電深度（%）との関係を調べ、実施例1の試験用電池における結果を実線で、比較例1の試験用電池における結果を破線で図2に示した。

【0022】この結果、実施例1の試験用電池においては、放電深度が100%に近づいた時点における正極の電位の低下が、比較例1の試験用電池に比べて緩やかになっており、実施例1の試験用電池の場合、比較例1の試験用電池に比べて、過放電になるのを容易に抑制することができた。

【0023】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における非水電解質二次電池においては、その正極の材料に、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを混合焼結させた焼結材料を用いるようにしたため、リチウム・マンガン複合酸化物とリチウム・ニッケル複合酸化物とを単に混合させただけのものを用いた場合に比べて、放電末期における正極の電位の低下が緩やかになった。

【0024】この結果、この発明における非水電解質二次電池においては、放電深度を深くした場合においても、過放電による容量低下を容易に制御することができ、充放電サイクル特性に優れた非水電解質二次電池が得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

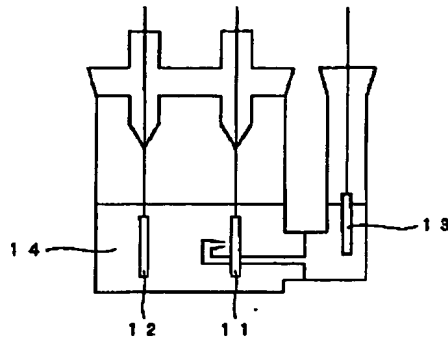
【図1】この発明の実施例1及び比較例1において作製した試験用電池の概略説明図である。

【図2】上記の実施例1及び比較例1の試験用電池の放電時における正極の電位と放電深度(%)との関係を示した図である。

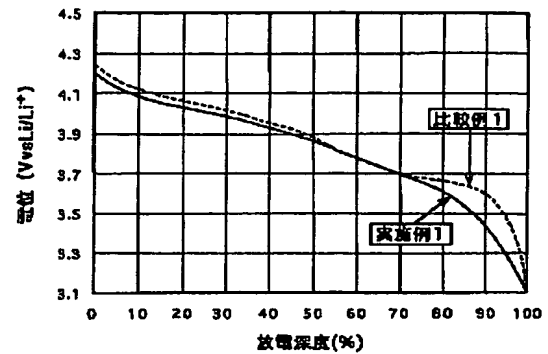
【符号の説明】

- 1 1 作用極(正極)
- 1 2 対極(負極)
- 1 3 参照極
- 1 4 非水電解液

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内
(72)発明者 米津 育郎
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AK03 AL12
AM03 AM05 AM07 CJ02 CJ08
HJ02
5H050 AA04 AA07 AA08 BA16 BA17
CA08 CA09 CB12 GA02 GA10
HA02

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.